

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-60052

⑮ Int. Cl.⁵

H 01 M 2/16

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成2年(1990)2月28日

L
P6435-5H
6435-5H

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電池

⑯ 特願 昭63-211023

⑯ 出願 昭63(1988)8月25日

| | | | |
|-------|------------|------------------|-------------|
| ⑰ 発明者 | 芳野 公明 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑰ 発明者 | 福田 浩 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑰ 発明者 | 高田 寛治 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑰ 発明者 | 柳原 伸行 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑰ 出願人 | 松下電器産業株式会社 | 大阪府門真市大字門真1006番地 | |
| ⑰ 代理人 | 弁理士 粟野 重孝 | 外1名 | |

明細書

1、発明の名称

電池

2、特許請求の範囲

(1) 酸素を活性物質とするガス拡散電極と、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器を備え、前記ガス拡散電極の空気取り入れ側と前記電池容器の内面との間に、ポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)の薄膜と前記薄膜を支持する一層または二層以上の微多孔膜とから形成された複合膜を介在させたことを特徴とする電池。

(2) 前記複合膜のポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)の薄膜側が、空気取り入れ孔を有する前記電池容器の内面に当接され、前記複合膜の微多孔膜側に、直接ガス拡散電極が接している特許請求の範囲第1項記載の電池。

(3) 前記複合膜のポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)の薄膜を支持する微多孔膜側が、空気取り入れ孔を有する前記電池容器の内面に当接され、前記複合膜の薄膜側に、直接ガス拡散電

極が接している特許請求の範囲第1項記載の電池。

(4) 前記複合膜と前記電池容器との間に不織布等の空気拡散多孔体を介在させた特許請求の範囲第2項又は第3項記載の電池。

(5) 前記複合膜と前記ガス拡散電極との間にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の多孔性フィルムよりなり酸素極を支持する微多孔膜を介在させた特許請求の範囲第2項又は第3項記載の電池。

(6) 前記複合膜と前記電池容器との間に空気拡散多孔体を介在させ、かつ前記複合膜と前記ガス拡散電極との間にポリテトラフルオロエチレンの多孔性フィルムよりなり酸素極を支持する微多孔膜を介在させた特許請求の範囲第2項又は第3項記載の電池。

(7) 前記複合膜を形成する微多孔膜がポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリスルホン等の主成分とする耐アルカリ性微多孔膜である特許請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載の電池。

(8) 前記複合膜を形成する微多孔膜を、耐アルカリ性の微多孔膜とポリプロピレン等を主成分とする耐アルカリ性不織布とを一体化した複合層とした特許請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載の電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、酸素を活物質に用いるガス拡散電極と、アルカリ水溶液等の電解液と、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム等の金属、もしくはアルコール、ヒドラジン、水素等の負極活物質とを備えた電池に関するものである。

従来の技術

ガス拡散電極を備え、酸素を活物質とする電池としては、空気電池、燃料電池等がある。特にアルカリ水溶液、中性水溶液を電解質として使用する電池においては、ガス拡散電極（酸素極）から内部の蒸気圧に応じて水蒸気の出入りがあり、電池内電解液の濃度変化、体積変化が起り、これが電池諸特性に影響を与えていた。ボタン型空気

ト、10は正極容器である。

これらの課題を改善するため、従来より種々の対策が検討されてきた。例えば、空気孔周辺の一部に電解液と反応する物質を挿入し、電池外部への電解液漏出を防止する。あるいは紙または高分子材料より成る不織布等の電解液吸収材を設けて、電池外部への電解液漏出を防止する。さらには空気孔を極端に小さくして酸素の供給量を制限してまでも、水蒸気や炭酸ガスの電池内部への侵入を防止する等の提案がなされているが、いずれの方法も漏液防止や放電性能、特に長期間放電での性能に大きな課題を残していた。これら的主要原因是空気中の水蒸気の電池内への侵入による電解液の希釈と体積膨張、及び炭酸ガスの侵入による炭酸塩の生成に基づく放電反応の阻害と空気流通経路の閉塞によるもので、外気が低湿の場合には逆に電解液中の水分の逸散が性能低下の原因となっていた。この原因を取り除くため、近年では、水蒸気や炭酸ガスの透過を抑制し、選択的に酸素を優先して透過する膜を介して空気を酸素極に供給

電池を例にとり、第3図を用いてその状況を説明する。図中、1は酸素極（空気極）、2はガス拡散性はあるが液体は阻止するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）よりなる酸素極を支持する多孔膜である。3は外部からの空気取り入れ孔、4は空気の拡散を行う多孔体、5、6はセパレータ、7は水酸化カリウム水溶液と汞化亜鉛粉末との混合体から成る負極である。一般にアルカリ電解液は水酸化カリウム水溶液を使用し、その濃度は30～35%である。このため相対湿度が47～59%より高いと外部の湿気を取り込み電解液濃度の低下と体積膨張とが起り、放電性能の低下、電解液の漏液を生じていた。一方、相対湿度が前記以下の場合には電解液の蒸発が起り、内部抵抗の増大や放電性能の低下をもたらしていた。従って、環境雰囲気によって著しい影響を受け易いため長期間保存後の特性に問題があり、空気電池や燃料電池はある特定の分野用に設計されるにとどまり、汎用化を図る上で大きな課題を有していた。なお、図中8は負極容器、9は絶縁ガスケット

する方法、例えばポリオルガノシロキサン系の無孔性の均一な薄膜や金属酸化物、あるいは金金属原子を含有する有機化合物の薄膜と適宜な多孔性膜とを一体化させた膜を用いる方法が提案されていた。

発明が解決しようとする課題

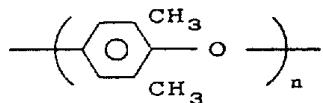
しかしながら、現在までのところ、充分に有効な酸素ガス選択透過性が得られないことや水蒸気、炭酸ガスの透過阻止能が充分でないことからなどから、満足な放電性能が得られず、長期の使用や貯蔵に耐えないという技術課題をもっていたので、実用化に至っていない。

そこで本発明は上記の電池の貯蔵性、長期使用における性能を改善するとともに軽負荷から重負荷に至る放電条件で満足な放電性能を得るために、大気中の酸素ガスを選択的に充分な速度で電池内に取り入れ、大気中の水蒸気及び炭酸ガスの電池内への侵入を長期にわたり防止する有効な手段を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

本発明は酸素を活物質とするガス拡散電極と、外気に通じる空気取入れ孔を有する電池容器を備えた電池のガス拡散電極の空気取入れ側と電池容器の内面との間に、ポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)の薄膜とこの薄膜を支持する微多孔膜とから形成される酸素選択透過性複合膜を介在させたものである。

上記のポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)は



のような構造式で示され、その薄膜は無孔性の均質な薄膜で酸素の選択透過性を有し、充分な酸素透過速度と水蒸気、炭酸ガスの透過阻止能を得るには、通常、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の厚さが適している。この薄膜を支持する微多孔膜は気体が容易に透過し、なおかつ、その表面は上記の薄膜を均一に無孔状態で支持するに適した平滑性と孔径を備えた微多孔膜が好まし

及び炭酸ガスの透過阻止能が優れていることが重要な要件であるが、従来、これらの特性は未知を点が多い。電池への適用を検討された例は少なく、例えば特開昭59-75582号公報で開示されているように、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサン-ポリヒドロキシスチレン架橋型共重合体などの膜の適用が提案されているが、酸素透過速度が充分でなく重負荷での放電において満足な性能が得られない。

本発明は、種々の酸素透過膜を電池用として鋭意検討の結果、ポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)の薄膜を微多孔膜と一体化した複合膜が電池用としての上述の諸特性を総合的に満たし、これを適用した電池の性能がきわめて優れていることを見い出し、完成したものである。

作用

この構成により上述の複合膜は後述の実施例における電池試験の結果からも明らかのように、電池用としての酸素透過速度と同時に、水蒸気や炭酸ガスを大気から遮断する効果も共に満足すべき

く、前記微多孔膜表面の平均孔径が $3 \sim 0.01 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明は、選択性酸素透過能の優れた薄膜としてポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)の均質薄膜の特性に着目し、さらに、この薄膜を支持する微多孔膜には耐アルカリ性に優れたポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂、ポリスルファン等を選んで完成させた。なお、微多孔膜は単層であっても良いが、取り扱いや製造時、あるいは使用時の強度を確保するために、必要に応じて耐アルカリ性不織布をさらに一体化した二層以上の構成としても良い。

上記のポリ(2,2'-ジメチルフェニルオキシド)の薄膜を微多孔膜で支持した複合膜は、医療における呼気用などの用途で実用化されているだけで、主として酸素富化を目的とし、酸素と窒素の分離係数や酸素透過速度のみを評価の対象にしている。これらの膜を重負荷での放電条件でも満足な放電性能を得られる電池用として適用するためには、酸素透過速度が充分大きいことと水蒸気

状態であることにより、実用的な電池に要求される重負荷放電性能と、高温や低湿の雰囲気下で長時間放電した場合の性能も共に満足することとなる。

実施例

本発明の一実施例としてポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)を用いた複合膜を使用した電池、比較例としてポリジメチルシロキサン単独膜を使用した電池、および上記複合膜を使用しない電池を試作評価して検討した。まず、上記複合膜を使用しない比較例の場合は第3図と全く同一に構成した。複合膜を使用した実施例及び比較例も第3図とほぼ同様であり、第1図に示すようにPTFEの多孔膜2と酸素の拡散を行う多孔体4との間に実施例の複合膜あるいは比較例の単独膜が介在し、複合膜は、ポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)の薄膜の側が空気取入れ孔3の側に対向するよう配置した点が第3図と異なるのみである。

供試したポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオ

キシド)複合膜は、ポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)を支持膜である微多孔膜上に塗布したものである。また、比較例として供試したポリジメチルシロキサン薄膜はトルエンに溶解した溶液をガラス板に薄く塗布して乾燥する方法で作製した。実施例の支持体膜はいずれも微多孔膜(孔径:約0.1~0.05μm, 厚さ:約30μm)の单層、またはこれと不織布(厚さ:約150μm)を一体化した複合層を用い、微多孔膜側に薄膜層を形成させた。

試作した電池の形状は直径11.6mm、総高5.4mmであり、比較的重負荷(75Ω)で20℃、常温(60%RH)での連続放電により電池内への空気中の酸素の取り込み速度の充足性を評価し、比較的軽負荷(3kΩ)で20℃、高温(90%RH)、及び低温(20%RH)での長期間連続放電により、長期の放電期間中の、雰囲気中の水蒸気の取り込みや電池内の水分の逸散、及び炭酸ガスの取り込みなど電池性能への影響度を評価した。

試作した電池の内訳は第1表に示す通りである。

また第2表に試作電池の性能試験結果を示す。

第1表：試作電池の内訳

| 複合膜の構成 電池記号 | 支持体 | | 酸素選択性透過層(均一性薄膜) | | |
|----------------|-----------------|------------------------|------------------------|--------|--|
| | 第1層の膜 (微多孔膜) | 第2層 | 材質 | 膜厚(μm) | |
| 実施例1 | ポリプロピレン | ポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド) | ポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド) | 0.4 | |
| 実施例2 | ポリエチレン | | | 0.4 | |
| 実施例3 | ポリテトラフルオロエチレン | | | 0.4 | |
| 実施例4 | ポリスルファン | ポリプロピレン | | 0.4 | |
| 実施例5 | ポリプロピレン | | | 0.2 | |
| 実施例6 | ポリプロピレン | 不織布 | | 1.0 | |
| 実施例7 | ポリスルファン | | | 1.0 | |
| 実施例8 | ポリエチレン | | | 1.0 | |
| 実施例9 | ポリプロピレン | なし | ポリジメチルシロキサン | 1.0 | |
| 比較例1 | なし | なし | | 1.0 | |
| 比較例2 | なし | なし | | 2.0 | |
| 比較例3 | なし(第3図の構成) | | | | |

第2表：試作電池の性能試験結果

| 試験条件 電池記号 | 常温・重負荷試験 | | 高湿・軽負荷試験 | | 低湿・軽負荷試験 | |
|--------------|------------|-----------|------------|----------|------------|----------|
| | 放電持続時間(hr) | 平均作動電圧(V) | 放電持続時間(hr) | 重量変化(mg) | 放電持続時間(hr) | 重量変化(mg) |
| 実施例1 | 14.5 | 1.17 | 1165 | + 5 | 1180 | - 3 |
| 実施例2 | 14.2 | 1.17 | 1190 | + 5 | 1190 | - 4 |
| 実施例3 | 13.8 | 1.17 | 1180 | + 5 | 1180 | - 4 |
| 実施例4 | 13.6 | 1.16 | 1200 | + 2 | 1210 | - 3 |
| 実施例5 | 14.0 | 1.16 | 1210 | + 12 | 1220 | - 8 |
| 実施例6 | 8.5 | 1.15 | 1250 | + 5 | 1235 | - 1 |
| 実施例7 | 8.4 | 1.13 | 1220 | + 2 | 1230 | - 2 |
| 実施例8 | 8.8 | 1.13 | 1210 | + 3 | 1220 | - 2 |
| 実施例9 | 9.0 | 1.13 | 1230 | + 2 | 1215 | - 1 |
| 比較例1 | 2.0 | 0.95 | 1200 | + 4 | 1210 | - 5 |
| 比較例2 | 1.5 | 0.92 | 1230 | + 2 | 1250 | - 3 |
| 比較例3 | 15.2 | 1.17 | 250 | + 104 | 230 | - 112 |

第2表において放電終止電圧はいずれも0.9Vであり、重量変化は放電試験前後の増減を示しており、主として放電中の水分の取り込み、あるいは逸散の多少を示唆する数値である。

実施例1~5はピンホールがない均一性薄膜が得られる範囲の膜厚のうち、比較的薄い均一性の薄膜を形成したもので、実施例6~9は均一性の薄膜を若干厚く形成している。前者は酸素の透過速度を大きくすることを第一義に考え、後者は水蒸気や炭酸ガスの透過を阻止することを第一義に考え電池を構成している。これらの場合、複合膜の支持体は耐アルカリ性の材料で構成されている。これらの電池の特性を複合膜を使用していない比較例3と対比すると、最も端的に本発明の効果が説明できる。まず20℃、常温での重負荷試験では放電期間が短く、水分の取り込みや逸散の影響や炭酸ガスの影響が少ないので、電池の性能は酸素の供給速度が充分であれば水分や炭酸ガスの透過阻止はあまり考慮する必要がない。従って、このような条件では比較例3でも優れた特性

が得られる。これに対し、前述の実施例のうち、1～5は比較例3と同等の放電特性が得られており、複合膜を酸素が透過する速度が放電反応で酸素が消費される速度に充分追従していることを示している。実施例6～9の場合は若干放電電圧、持続時間とも劣っているあまり遜色のない良好な特性を示し、ほぼ酸素の供給が満足な状態で行われている。一方、軽負荷放電の場合は放電期間が長く、しかも外気が高温あるいは低湿の場合には酸素の供給速度よりも水分や炭酸ガス、特に水分の透過防止が優れた性能を得るために重要となり、水分や炭酸ガスの透過阻止機構をもたない比較例3の電池は水分の枯渇、あるいは逆に水分の過剰取入れによる漏液による空気孔の閉塞などにより、放電の途中で電圧が低下し、重負荷試験で得られた放電容量の一部分に相当する容量が得られるにすぎない。また、放電途中での漏液は实用面で致命的な問題であることはいうまでもない。これに対し実施例はきわめて優れた性能を示し、これらは重負荷試験の放電容量とほぼ等しい容量

ルフェニレン)の薄膜を微多孔性の支持膜あるいは微多孔膜と不織布を一体化した支持膜の片面につけた複合膜を用いた場合について説明したが、本発明は薄膜を支持膜の両面に形成させた複合膜の場合でも、ポリ(2,2'-ジメチルフェニレン)の膜厚が総計で0.2～1.0μmであれば上記と同様に優れた電池性能が得られる。さらに実施例に示したポリ(2,2'-ジメチルフェニレン)膜を支持する微多孔膜は、他の耐アルカリ性を有する微多孔膜、例えばナイロン製微多孔膜でも同様の効果が得られる。また、実施例では支持体が微多孔膜とポリプロピレン製の不織布と一体化した複合層とした場合を説明したが、前記不織布がポリエチレン、ナイロン等の他の耐アルカリ性のあるものであれば、同様の効果が得られる。

なお、実施例では複合膜の薄膜側が空気取入れ孔側に当接された場合について示したが、逆にガス拡散電極側に当接させた場合でもほぼ同一の結果となることを確認している。

また、本発明の複合膜を上記実施例では電池容

が得られ、中でも均一薄膜層が比較的厚い実施例6～9がより優れている。これらの傾向は試験雰囲気が高温、低温、いずれの場合とも同様である。このことは、実施例の場合、複合膜の水分や炭酸ガスの透過阻止効果が充分に発揮されていることを示している。また、比較例1、2は膜厚が厚いために均一薄膜の水蒸気及び炭酸ガス透過阻止能は充分であるが、酸素透過速度が充分ではないために軽負荷の場合の放電特性は実施例と対比してあまり遜色ないが、重負荷特性は実施例より著しく劣る。

以上を総合して、ポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)の均一性薄膜と微多孔膜との複合膜を用いた試作電池は重負荷特性、軽負荷特性ともに優れ、外部雰囲気の変化への対応も良好であり、特にポリ(2,2'-ジメチルフェニレンオキシド)の均一性薄膜の厚さを0.2～1.0μmとし、耐アルカリ性の多孔質膜を支持体に用いた場合に優れた電池を提供できることが結論できる。

また、上記の実施例ではポリ(2,2'-ジメチ

ルフェニレン)の薄膜を微多孔性の支持膜あるいは微多孔膜と不織布を一体化した支持膜の片面につけた複合膜を用いた場合について説明したが、本発明の複合膜は微多孔膜、場合によってはさらに不織布を一体化した支持体より構成されており、前記空気拡散用の多孔体を除いても電池特性の差異はない。但し、複合膜の強度が充分でなく空気取入れ孔側に変形するような場合には、多孔体を設置することにより複合膜が安定形状を保つ。さらに、上記実施例では本発明の複合膜を酸素極との間に酸素極を支持する多孔膜を介して設置したが、酸素極の強度が充分であれば前記多孔膜は不要であり、除いても電池特性は変わらない。また、塩化アンモニウム、塩化亜鉛などの中性塩の水溶液を電解液に用いた空気電池に対しても、実施例で示したアルカリ性の電解液に用いた電池と同様の効果があることも確認しており、実施例と同様の理由で本発明の作用を説明できる。

発明の効果

以上の説明で明らかのように、本発明による酸素ガス拡散電極によれば、中性もしくはアルカリ性の水溶液を電解液とする電池の重負荷から軽負

荷にわたる優れた実用性能と、優れた耐漏液性、長期貯蔵性を具備させることができるという効果が得られる。

4、図面の簡単な説明

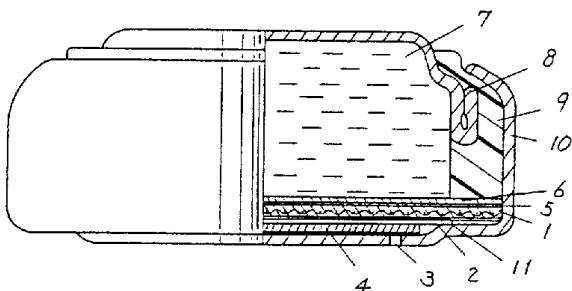
第1図は本発明の実施例及び比較例の検討に用いたボタン形空気亜鉛電池の断面構造図、第2図は第1図の部分拡大図、第3図は複合膜を使用していない従来のボタン形空気亜鉛電池の断面構造図である。

1 ……酸素極（空気極）、2 ……撥水膜、3 ……空気取入れ孔、4 ……多孔膜、5, 6 ……セパレーター、7 ……負極亜鉛、8 ……負極容器、9 ……絶縁ガスケット、10 ……正極容器、11 ……複合膜。

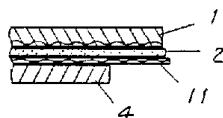
代理人の氏名 幸理士 粟野重孝ほか1名

第1図

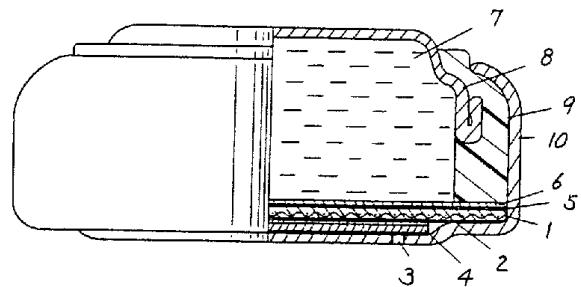
- 1 ……酸素極（空気極）
- 2 ……撥水膜
- 3 ……空気取入れ孔
- 4 ……多孔膜
- 5, 6 ……セパレーター
- 7 ……負極亜鉛
- 8 ……負極容器
- 9 ……絶縁ガスケット
- 10 ……正極容器
- 11 ……複合膜



第2図



第3図



PAT-NO: JP402060052A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02060052 A
TITLE: BATTERY
PUBN-DATE: February 28, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|----------------------|---------|
| YOSHINO, MASAAKI | |
| FUKUDA, HIROSHI | |
| TAKADA, KANJI | |
| YANAGIHARA, NOBUYUKI | |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|--------------------------------|---------|
| MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP63211023
APPL-DATE: August 25, 1988

INT-CL (IPC): H01M002/16

ABSTRACT:

PURPOSE: To satisfy its heavy-loaded discharge performance and also satisfy its discharge performance over a long period in a lowly humid atmosphere or at high temperatures, by interposing a specific oxygen-selecting permeable composite film between the air intake side of a gas diffusion electrode for activating oxygen, and the inner face of a battery container.

CONSTITUTION: A container is comprised of a positive electrode container 10 which has an air intake 3, and a negative electrode container 8 which is disposed apart from the container 10 via an insulating gasket 9. A negative electrode 7 made mainly of zinc powder forms a diffusion electrode via separators 5, 6, the diffusion electrode made of an oxygen electrode 1 and adapted to activated oxygen. A this film 11 of poly-(2,2'-dimethyl phenylene oxide), and composite film selectively permeating oxygen formed of a micro porous film of polypropylene, polyethylene and the like and used for supporting the film 11 are interposed between the diffusion electrode and a positive electrode 10. And the transmission rate of oxygen is set sufficiently high, and also the transmission of steam and carbonate is prevented so that the button type air zing battery is remarkably improved in its performance.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio